Über Anthrachinon-isatogen und weitere Kondensationsprodukte mit Anthrachinon-2-aldehyd

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Albert Disler

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Co.
1927

Über Anthrachinon-isatogen und weitere Kondensationsprodukte mit Anthrachinon-2-aldehyd

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Albert Disler

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Co.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 7. Dezember 1926.

Prof. Dr. *H. Rupe*
Dekan.

Herrn *Albert Disler* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 7. Dezember 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. Dezember 1926 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X
Fasciculus Sextus.

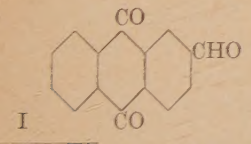
MEINER LIEBEN MUTTER
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Über Anthrachinonyl-isatogen und weitere Kondensationsprodukte aus Anthrachinon-2-aldehyd.

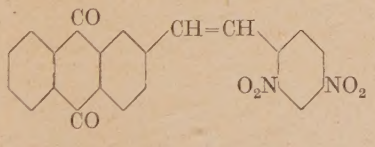
Autoren: P. Ruggli und A. Disler.

Anschliessend an eine Arbeit von *P. Ruggli* und *E. Brunner* über nitrierte Anthrachinon-aldehyde[1]) haben wir uns in der vorliegenden Arbeit mit Reaktionen des unsubstituierten Anthrachinon-2-aldehyds[2]) (Formel I) beschäftigt. Derselbe ist von verschiedenen Autoren bereits zu Kondensationsreaktionen mit Aminen und Hydrazinen[3]), sowie mit einigen Methylenverbindungen[4]) verwendet worden. Wir stellten uns nun die Aufgabe, den Anthrachinon-aldehyd zum Aufbau eines Anthrachinonyl-isatogens (Formel IX) zu verwenden, da die von *A. von Baeyer* und besonders von *P. Pfeiffer*[5]) erschlossene Körperklasse der Isatogene bisher (abgesehen vom Diisatogen) nur in Form von Phenyl-isatogenen und Isatogensäure-estern bekannt ist.

Lässt man auf die heisse Nitrobenzollösung des Anthrachinon-2-aldehyds o,p-Dinitrotoluol in Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel einwirken, so erhält man in guter Ausbeute einen stilbenartigen gelben Körper, welcher durch Wasserabspaltung zwischen der Aldehydgruppe und der reaktionsfähigen Methylgruppe des Dinitrotoluols entstanden ist. Es ist das 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-äthylen der Formel II, dessen ungesättigte Mittelgruppe, wie zu erwarten war, Halogen unter Bildung eines Dibromids (Formel III) bezw. Dichlorids (IV) zu addieren vermag. Hierbei zeigt sich bisweilen eine gewisse Neigung zur Aufspaltung der Molekel, indem besonders bei der Chlorierung durch zu energische Behandlung eine oxydative Aufspaltung zu Anthrachinon-2-carbonsäure eintreten kann, die aber durch Einhalten bestimmter Bedingungen leicht vermieden wird.



I



II

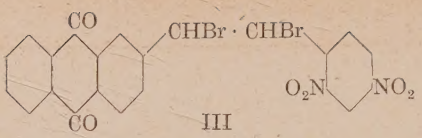
[1]) Helv. **8**, 155 (1925).

[2]) *Badische Anilin- und Sodafabrik*, D. R. P. 174984 (1906); Frdl. **8**, 307; *Ullmann* und *Klingenberg*, B. **46**, 712 (1912); *Höchster Farbwerke*, D. R. P. 361043; C. **1923** II, 481.

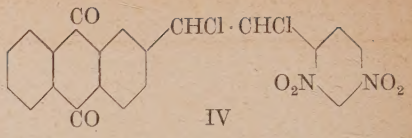
[3]) *Ullmann* und *Klingenberg*, loc. cit.; B. A. S. F., D. R. P. 240520 (1911), C. **1911** II, 1753; *Schaarschmidt*, A. **407**, 176 (1915); *Cassella*, D. R. P. 376815, C. 1923 IV, 366.

[4]) *Lesser*, B. **46**, 2657 (1912); *Eckert*, M. **35**, 289 (1914); *W. Jakob*, Helv. **4**, 782 (1921).

[5]) Zusammenfassung A. **411**, 72 (1916).



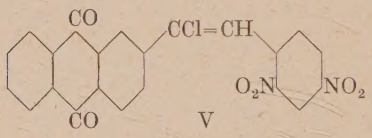
III



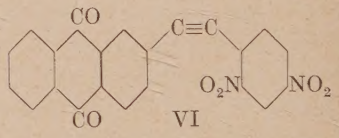
IV

Lässt man auf das Dibromid (III) Alkali einwirken, so tritt der bei substituierten Stilben-dibromiden oft beobachtete Fall ein, dass sich nicht Bromwasserstoff, sondern freies Brom unter Rückbildung des „Stilbens" abspaltet. Ja es genügt schon, das Dibromid eine halbe Stunde in Nitrobenzol zu kochen, um wieder zum Äthylenkörper zurückzugelangen.

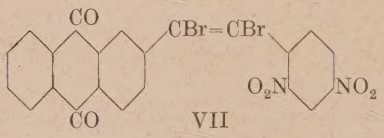
Günstiger verhält sich das entsprechende Dichlorid (IV). Behandelt man es mit Pyridin, so wird eine Molekel Chlorwasserstoff abgespalten und man erhält ein „Monochlor-stilben", das 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-chloräthylen (Formel V).



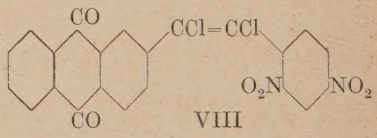
V



VI



VII

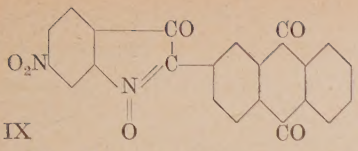


VIII

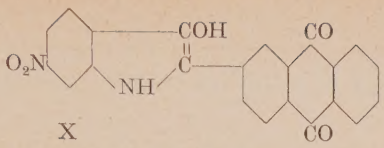
Die Abspaltung der zweiten Molekel Chlorwasserstoff aus dem Chloräthylenderivat mit Kali ist sehr schwer vollständig durchzuführen; dies hängt mit der Schwerlöslichkeit der Substanz in allen Kaliumhydroxyd lösenden Mitteln zusammen; nur Pyridin gibt genügend konzentrierte Lösungen. In diesem Lösungsmittel muss aber ein nennenswerter Überschuss an Kali vermieden werden, weil in der Hitze bereits weitere Reaktion unter Bildung von Isatogen eintritt, welches durch Kali verharzt wird. Immerhin konnte in mehreren Fällen, wenn auch mit schlechter Ausbeute, das „Tolan" oder 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-acetylen (VI) isoliert und ein Dibromid (VII) und Dichlorid (VIII) erhalten werden.

Setzt man das 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-acetylen in Pyridinlösung dem Sonnenlicht aus, so färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung rasch orange und nach wenigen Stunden scheidet sich ein ziegelroter, in Nadeln krystallisierender Körper ab, welcher sich durch die Analyse als isomer mit dem Acetylenkörper erweist. In Analogie zu dem bekannten[1]) Verhalten der ortho-nitrierten Tolane müssen wir daher folgern, dass dieses Isomere ein Isatogenderivat ist, das 2-(2-Anthrachinonyl)-6-nitro-isatogen der Formel IX. Diese Formel steht mit der Farbe der Verbindung wie mit ihren oxydierenden Eigenschaften gegenüber angesäuerter Natriumjodid-Acetonlösung[2]) und gegen verdünnte Phenylhydrazinlösung im Einklang.

[1]) *P. Pfeiffer*, A. **411**, 76 (1916).
[2]) Helv. **4**, 627 (1921).



IX



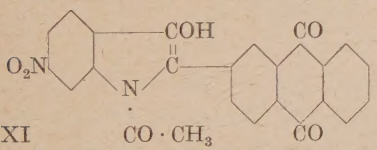
X

Die Isatogenbildung verläuft im vorliegenden Falle recht leicht. Belichtung ist nicht unbedingt erforderlich; es genügt auch kurzes Kochen in Pyridinlösung. Auch in Eisessig scheint die Umlagerung, wenigstens im Licht, langsam zu erfolgen.

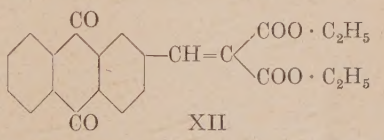
Wie bei der Synthese des 2-Phenyl-6-nitro-isatogens ist es aber auch hier viel zweckmässiger, das im vorliegenden Falle schwer erhältliche „Tolan" ganz zu umgehen und eine präparative Stufe zu überspringen, indem man das reine Chloräthylenderivat (V) direkt der Belichtung in Pyridinlösung aussetzt. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff und die Umlagerung finden dann in einem Zug statt. Allerdings erfordert die Reaktion dann längere Zeit; nach etwa sechstägigem Belichten ist das Isatogen in einer Ausbeute von 60—65% abgeschieden.

Das 2-(2-Anthrachinonyl)-6-nitro-isatogen (IX) lässt sich durch Einwirkung berechneter Mengen Phenylhydrazin zu einem violetten Körper reduzieren, welcher nach seiner Analyse ein Sauerstoffatom abgegeben und zwei Wasserstoffatome aufgenommen hat. Hieraus und aus der Tatsache seiner Acetylierbarkeit lässt sich die Formel X eines 2-(2-Anthrachinonyl)-6-nitro-indoxyls ableiten. Die Farbvertiefung beruht darauf, dass eines der Chromophore in ein Auxochrom übergegangen ist.

Für die gelbe Acetylverbindung nehmen wir entsprechend der Acetylierung des gewöhnlichen Indoxyls eine N-Acetylformel (XI) an, doch erscheint auch eine O-Acetylierung nicht ausgeschlossen.



XI



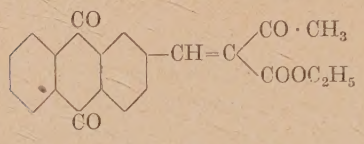
XII

Anschliessend an die bisherigen Versuche haben wir eine Reihe von weiteren Kondensationen des Anthrachinon-2-aldehyds mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen ausgeführt. Schon *Lesser*[1]) kondensierte ihn mit Oxy-seleno-naphten, *W. Jakob*[2]) mit Acetophenon, Acetonaphtol und dessen Methyläther, Cumaranon, Methyl-cumaranon, Naphto-cumaranon, Brom-indanon, und Indandion. Diese Autoren kondensierten mit Salzsäure oder Natronlauge.

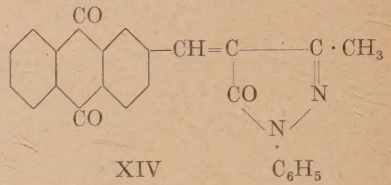
Wir verwendeten als Kondensationsmittel einige Tropfen Piperidin und kombinierten den Aldehyd mit Malonsäure-diäthylester zu 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(dicarbäthoxy)-äthen (Formel XII), und mit Acetessigester zu α-(2-Anthrachinonyl-methylen)-acetessigester (Formel XIII).

[1]) B. **46**, 2657 (1912). [2]) Helv. **4**, 782 (1921).

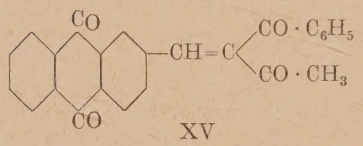
Mit Phenyl-methyl-pyrazolon entstand ein 1-Phenyl-3-methyl-4-(2-anthrachinonyl-methylen)-pyrazolon (Formel XIV). Benzoyl-aceton ergab ein (Anthrachinonyl-methylen)-benzoyl-aceton (XV).



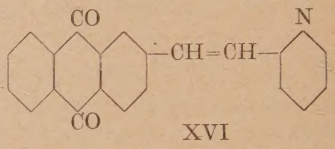
XIII



XIV

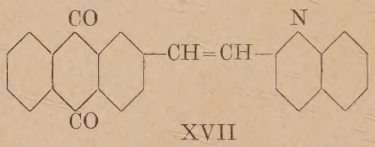


XV

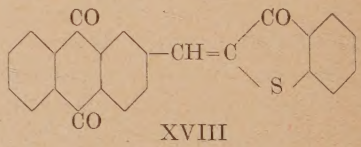


XVI

Mit α-Picolin wurde ein 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-pyridyl)-äthylen der Formel XVI erhalten. Chinaldin kondensierte sich zu 1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-chinolyl)-äthylen (XVII), und Oxy-thionaphten ergab das in goldglänzenden Nadeln krystallisierende Anthrachinonyl-methylen-thioindogenid der Formel XVIII.



XVII



XVIII

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung grösserer Mengen Ausgangsmaterial unsern verbindlichsten Dank.

Experimentelles.

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-äthylen (Formel II).

59 gr Anthrachinon-2-aldehyd und 45,5 gr o,p-Dinitrotoluol werden in 210 cm³ reinem Nitrobenzol[1]) bei 130° gelöst und mit 60 Tropfen Piperidin versetzt. Man erwärmt die Mischung mit aufgesetztem Steigrohr im Paraffinbad während einer Stunde auf eine Innentemperatur von 140°. Darauf giesst man die dickflüssige Masse in eine Schale, wo sie sofort zu einer braunen Krystallmasse erstarrt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Pyridin erhält man die Substanz in goldgelben Krystallblättchen vom Smp. 281°.

In den meisten andern Lösungsmitteln ist das Produkt sehr schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tiefroter Farbe.

Durch Einengen der Nitrobenzol-mutterlauge auf die Hälfte wird ein weiterer Anteil erhalten; die Ausbeute beträgt dann 75%. Andern-

[1]) Nach neueren Versuchen von *A. Jenny* ersetzt man die 210 cm³ Nitrobenzol durch eine Mischung von 175 cm³ Nitrobenzol und 20 cm³ Pyridin und erhitzt nach Zugabe von Piperidin nur 45 Minuten.

falls kann man die Mutterlauge gut zu einer zweiten Kondensation verwenden, wobei man mit 40 Tropfen Piperidin auskommt. Weitere Benutzung empfiehlt sich nicht, da Ausbeute und Reinheit dann durch Harzbildung beeinträchtigt werden.

0,1481 gr Subst. gaben 0,3599 gr CO_2 und 0,0416 gr H_2O
0,1577 gr Subst. gaben 9,9 cm³ N_2 (13°, 745 mm)
$C_{22}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 65,99 H 3,02 N 7,00%
Gef. „ 66,27 „ 3,14 „ 7,24%

1-(2-Anthrachinonyl)-2(2,4-dinitrophenyl)-äthylen-dibromid (Formel III).

Man löst im Kölbchen 4 gr des Äthylenkörpers in 70 cm³ reinem Nitrobenzol bei 140—145°. Dann werden auf einmal 1,92 gr Brom (die berechnete Menge plus 20% Überschuss) zugegeben und der Kolben verschlossen. Die Innentemperatur hält man durch Einstellen in ein Paraffinbad eine Stunde auf 145°, dann lässt man sie im Verlauf einer weiteren Stunde auf 100° sinken. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich zitronengelbe Nädelchen des Dibromids ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol den Smp. 252° zeigen.

0,1315 gr Subst. gaben 0,0875 gr AgBr
$C_{22}H_{12}O_6N_2Br_2$ Ber. Br 28,65 Gef. 28,30%

Einwirkung von Pyridin: 5 gr Dibromid wurden in der eben zur Lösung ausreichenden Menge kochenden Pyridins eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle waren nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin bromfrei und wurden durch ihren Schmelzpunkt 281° und die Mischprobe als Anthrachinonyl-dinitrophenyl-äthylen identifiziert. Es war also elementares Brom und nicht Bromwasserstoff abgespalten worden.

Einwirkung von alkoholischem Kali: Auch die berechnete Menge äthyl-alkoholischen Kalis in Nitrobenzol von 140° ergab nach einer Stunde die Krystalle des Äthylenkörpers. Bei entsprechend höherer Temperatur (Kochpunkt des Nitrobenzols) wird auch ohne besondere Reagentien in einer halben Stunde das Brom abgespalten.

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-äthylen-dichlorid (Formel IV).

10 gr des Äthylenkörpers (Formel II) werden bei 120° in 80 cm³ reinem Nitrobenzol gelöst, worauf man während einer Stunde bei 150—160° Innentemperatur im Paraffinbad einen ziemlich langsamen Chlorstrom (etwa eine Blase pro Sekunde) hindurchleitet. Die Lösung färbt sich orangerot und scheidet nach dem Erkalten die hellgelben Nädelchen des Dichlorids in einer Ausbeute von 60% des Ausgangsmaterials ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Eisessig liegt der Smp. bei 250°. Die Nitrobenzol-reaktionslösung kann nur noch für eine weitere Chlorierung verwendet werden.

0,1108 gr Subst. gaben 0,0668 gr AgCl
0,1020 gr Subst. gaben 0,0625 gr AgCl
$C_{22}H_{12}O_6N_2Cl_2$ Ber. Cl 15,11 Gef. 14,95; 15,18%

Das Dichlorid kann auch durch einstündiges Erhitzen mit Sulfurylchlorid im Rohr bei 150° gewonnen werden.

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-chloräthylen (Formel V).

10 gr Dichlorid werden mit 80 cm³ Pyridin während anderthalb Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich in einer Ausbeute von 70% hellgelbstichige Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Pyridin den Smp. 218° zeigen. Das Produkt ist in Pyridin leichter löslich als das Dichlorid.

0,1602 gr Subst. gaben 0,0521 gr AgCl
0,1152 gr Subst. gaben 0,0390 gr AgCl
$C_{22}H_{11}O_6N_2Cl$ Ber. Cl 8,16 Gef. 8,04; 8,4%

Wird dieses Monochlor-äthylen in Nitrobenzol bei 150—160° eine Stunde lang chloriert, so entsteht ein halogenfreies, nahezu farbloses Produkt vom Smp. 281°. Derselbe Körper kann auch aus dem Dichlorid durch 50—60stündiges Kochen in Nitrobenzol und Umkrystallisieren aus Eisessig erhalten werden. Er erweist sich als die bekannte Anthrachinon-2-carbonsäure.

0,1184 gr Subst. gaben 0,3083 gr CO_2 und 0,0358 gr H_2O
$C_{15}H_8O_4$ Ber. C 71,4 H 3,2%
Gef. „ 71,04 „ 3,4%

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2,4-dinitrophenyl)-acetylen (Formel VI).

Die Darstellung soll mit Vorbehalt wiedergegeben werden, da die Ausbeute an reiner Substanz nur etwa 10—15% beträgt und bei kürzerem Kochen noch schwach halogenhaltige, bei längerem Kochen amorphe Nebenprodukte auftreten. In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 8,7 gr des Monochlor-äthylenkörpers (voriges Präparat) in 100 cm³ kochendem Pyridin gelöst und 22,4 bis 23 cm³ 5-proz. alkoholisches Kali in 15 Min. unter Rühren hinzugetropft. Es scheidet sich neben Kaliumchlorid ein gelbbrauner Niederschlag ab, welcher nach weiterem 45 Min. langem Kochen und Erkalten abgesaugt, mit Aceton, verdünntem Alkohol und Essigsäure gewaschen und wiederholt aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Smp. 272 -273°. Zu Anfang der Reaktion kann man auch die Bildung von Isatogen beobachten, doch wird dieses durch das Alkali wieder zerstört.

0,1508 gr Subst. gaben 0,3650 gr CO_2 und 0,0355 gr H_2O
0,1225 gr Subst. gaben 7,7 cm² N_2 (15°, 741 mm)
$C_{22}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 66,23 H 2,63 N 7,04%
Gef. „ 66,03 „ 2,63 „ 7,13%

Dichlorid (Formel VIII): Durch eine Lösung von 2 gr in 20 cm³ Nitrobenzol wird bei 120° ein langsamer Chlorstrom 30 Min. durchgeleitet. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, Smp. 246°.

$C_{22}H_{10}O_6N_2Cl_2$ Ber. Cl 15,18 Gef. 15,09%

Dibromid (Formel VII): Aus 2 gr Substanz in 15 cm³ Nitrobenzol bei 100° durch Zugabe von 1 gr Brom und weiteres viertelstündiges Erwärmen im Wasserbad. Hellgelbe Krystalle aus Nitrobenzol, Smp. 238°. Bei grösserem Bromüberschuss oder höherer Temperatur erfolgt oxydative Spaltung.

$C_{22}H_{10}O_6N_2Br_2$ Ber. Br 28,65 Gef. 28,70%

2-(2-Anthrachinonyl)-6-nitro-isatogen (Formel IX).

10 gr des Monochlor-äthylen-derivates (V) werden in 200 cm³ oder mehr[1]) warmem Pyridin gelöst und in grossen Reagensgläsern dem hellen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach einstündiger Belichtung färbt sich die gelbe Lösung hellrot, und nach sechs Stunden beginnen ziegelrote Nädelchen auszukrystallisieren. Um eine vollständige Abscheidung zu erreichen, müssen die Gläser mehrere Tage bei hellstem Licht exponiert werden. Die abgesaugten Krystalle sind halogenfrei und zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin den Smp. 282°. Die Ausbeute beträgt 60—65% der Theorie.

0,1690 gr Subst. gaben 0,4101 gr CO_2 und 0,0407 gr H_2O
3,960 mgr Subst. gaben 9,635 mgr CO_2 und 1,000 mgr H_2O
0,1019 gr Subst. gaben 6,3 cm³ N_2 (14°, 744 mm)
0,1062 gr Subst. gaben 6,4 cm³ N_2 (15°, 745 mm)

$C_{22}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 66,32 H 2,53 N 7,03%
Gef. „ 66,20; 66,37 „ 2,69; 2,82 „ 7,08; 6,89%

Darstellung aus Anthrachinonyl-dinitrophenyl-acetylen. 2 gr Acetylenderivat werden in 30 cm³ warmem Pyridin belichtet. In fünf Stunden scheiden sich 70% der Theorie an Isatogen ab. Oder man kocht 2 gr Acetylenderivat in 60 cm³ Pyridin etwa 15 Minuten und lässt erkalten und einige Zeit stehen.

Der Unterschied des Isatogens gegenüber dem Acetylenderivat zeigt sich auch in seinen oxydierenden Eigenschaften gegen angesäuerte Natriumjodidlösung. Da aber infolge der Schwerlöslichkeit des Isatogens in der Wärme gearbeitet werden muss, und unter diesen Bedingungen auch Nitrokörper trotz der Verdünnung etwas oxydierend wirken können, ist der Unterschied mehr graduell. Man erwärmt einige mg der beiden Substanzen in je 1—2 cm³ Natriumjodid-Aceton-lösung (15-proz.) einige Sekunden im Wasserbad bis zum Aufkochen und gibt einen Tropfen 10-proz. Salzsäure hinzu. Bringt man nach 1 –2 Min. einige Tropfen dieser Lösung in Stärkelösung, so tritt beim Isatogen Blaufärbung auf, während sie beim Acetylenderivat und beim Blindversuch ausbleibt. Beim Eingiessen der ganzen Acetonlösung tritt auch beim Acetylenderivat, aber auch beim Blindversuch eine schwache Bläuung auf. — Löst man Substanzproben in einem cm³ Nitrobenzol unter Aufkochen, giesst heiss in 2 cm³ Natriumjodid-Aceton und setzt einen Tropfen Säure hinzu, so zeigt beim Eingiessen in Stärkelösung das Isatogen tiefe Blaufärbung, Acetylenderivat und Blindversuch (letzterer infolge des Nitrobenzols) eine schwache Bläuung.

Noch eindeutiger zeigt sich der Unterschied im Verhalten gegen verd. Phenylhydrazin. Kocht man Substanzproben mit Amylalkohol auf und setzt einen Tropfen Phenylhydrazin hinzu, so tritt beim Isatogen, obwohl sich nur Spuren gelöst haben, Stickstoffentwicklung unter Reduktion des Isatogens auf, während sie beim Acetylen unterbleibt.

[1]) Will man die Krystallisation von Ausgangsmaterial vermeiden, so muss man eine weit grössere Menge Pyridin nehmen; andernfalls muss man die Gläser von Zeit zu Zeit nochmals erwärmen.

Das Isatogen ist sehr schwer löslich: 1 gr erfordert etwa 85–90 cm³ Nitrobenzol, 100–110 cm³ Pyridin oder 300 cm³ Eisessig. Aus Nitrobenzol oder Pyridin erhält man es in ziegelroten Nadeln, aus Eisessig entsprechend der geringeren Krystallgrösse etwas heller, mehr orangerot. Durch Einwirkung von Alkalien wird seine Lösung unter Olivgrünfärbung zersetzt.

2-(2-Anthrachinonyl)-6-nitro-indoxyl (Formel X).

2 gr Anthrachinonyl-nitro-isatogen werden in 60 cm³ heissem Pyridin gelöst. In die auf etwa 70° abgekühlte Lösung tropft man die berechnete Menge (0,6 gr) Phenylhydrazin. Jeder Tropfen bewirkt eine dunkelrote Färbung unter Stickstoffentwicklung, worauf sich bald ein dunkler Niederschlag abscheidet. Man erwärmt zur Beendigung der Reaktion 60—90 Min. auf 60 bis 80°. Nach dem Erkalten werden die dunkelbraun-violetten feinen Krystalle mit wenig warmem Alkohol gewaschen und am besten aus Pyridin (tief braunrote Lösung) umkrystallisiert, Smp. 328—334°.

Ein Überschuss an Phenylhydrazin muss vermieden werden, da sonst Harzbildung eintritt. Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar.

0,1014 gr Subst. gaben 0,2580 gr CO_2 und 0,0256 gr H_2O
0,1311 gr Subst. gaben 0,3293 gr CO_2 und 0,0385 gr H_2O
0,1012 gr Subst. gaben 0,2582 gr CO_2 und 0,0317 gr H_2O
0,1444 gr Subst. gaben 9,05 cm³ N_2 (10°, 737,5 mm)

$C_{22}H_{12}O_5N_2$	Ber. C 68,73	H 3,15	N 7,29%
	Gef. „ 68,41; 68,35; 68,20	„ 2,92; 3,28; 3,43;	„ 7,37%

Färbeversuch: Behandelt man das Indoxyl in üblicher Weise mit Natronlauge und Hydrosulfit, so entsteht eine dunkelrote Lösung, welche Baumwolle anfärbt, doch wird die Farbe beim Spülen wieder abgezogen.

Acetylderivat (Formel XI): Kocht man 1 gr Anthrachinonyl-nitro-indoxyl mit 6 cm³ Essigsäure-anhydrid, so tritt erst bei zwei- bis dreistündigem Kochen Gelbfärbung ein. Setzt man aber gleich zu Anfang zu der dunkelbraunen Suspension 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, so färben sich die Krystalle in einer Viertelstunde hellgrüngelb und verwandeln sich in 1—1½ Stunden in rein gelbe Nädelchen. Man verdünnt mit etwas Eisessig und filtriert. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Essigsäure-anhydrid erhält man feine gelbe Nadeln, die bei 277° beginnende Zersetzung zeigen und bei 295° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

0,1307 gr Subst. gaben 0,3139 gr CO_2 und 0,0332 gr H_2O

$C_{24}H_{12}O_7N_2$	Ber. C 65,45	H 2,75%
	Gef. „ 65,32	„ 2,82%

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(dicarbäthoxy)-äthen (Formel XII).

10,5 gr Anthrachinon-aldehyd werden in 30 cm³ siedendem Malonsäure-diäthylester gelöst. Nach Abkühlen auf etwa 120° gibt man zehn Tropfen Piperidin zu, setzt ein Steigrohr auf und erhitzt wieder bis an-

nähernd zum Siedepunkt. Die Reaktion beginnt bei etwa 160°; nachdem man die Temperatur eine halbe Stunde bei 180—190° gehalten hat, lässt man erkalten. Aus der braunen Flüssigkeit scheiden sich graubraune Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle hell-chamoisfarben werden und den Smp. 223° zeigen.

0,1188 gr Subst. gaben 0,3050 gr CO_2 und 0,0526 gr H_2O

$C_{22}H_{18}O_6$ Ber. C 69,84 H 4,76%

Gef. „ 70,03 „ 4,91%

α-(2-Anthrachinonyl-methylen)-acetessigester (Formel XIII).

Man versetzt eine Lösung von 5 gr Anthrachinonaldehyd in 20 cm³ Nitrobenzol mit 5,4 gr (d. h. zweifachem Überschuss) Acetessigester. Nach Zusatz von fünf Tropfen Piperidin erwärmt man auf etwa 200° und hält die Temperatur dann während einer halben Stunde auf 180 bis 185°. Beim Erkalten fällt ein braunes Pulver aus, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig hellbraune Krystalle vom Smp. 180° ergibt.

0,1288 gr Subst. gaben 0,3408 gr CO_2 und 0,0524 gr H_2O

$C_{21}H_{16}O_5$ Ber. C 72,4 H 4,63%

Gef. „ 72,18 „ 4,55%

1-Phenyl-3-methyl-4-(2-anthrachinonyl-methylen)-pyrazolon. (Formel XIV).

3,5 gr Phenyl-methyl-pyrazolon und 4,7 gr Anthrachinon-aldehyd werden unter Erwärmen in 20 cm³ Nitrobenzol gelöst und die Masse nach Zugabe von fünf Tropfen Piperidin eine halbe Stunde auf einer Temperatur von 190° gehalten. Beim Erkalten fällt ein rotbraunes Pulver aus, welches, aus Eisessig umkrystallisiert, braune Krystalle vom Smp. 243° ergibt.

0,2397 gr Subst. gaben 14,09 cm³ N_2 (11°, 744 mm)

$C_{25}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 7,14 Gef. 7,09%

(Anthrachinonyl-methylen)-benzoyl-aceton (Formel XV).

4,8 gr Benzoyl-aceton und 7 gr Anthrachinon-aldehyd werden in 10 cm³ Nitrobenzol gelöst, fünf Tropfen Piperidin zugesetzt und während einer halben Stunde im Paraffinbad auf 170—180° erwärmt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich sehr langsam aus; durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man grünstichig gelbe Krystalle vom Smp. 243°.

0,0814 gr Subst. gaben 0,2340 gr CO_2 und 0,0320 gr H_2O

$C_{25}H_{16}O_4$ Ber. C 78,94 H 4,24%

Gef. „ 78,43 „ 4,40%

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-pyridyl)-äthylen (Formel XVI).

Man löst 9,4 gr Anthrachinon-aldehyd in 50 cm³ heissem Nitrobenzol, gibt 3,7 gr α-Picolin und 6 Tropfen Piperidin zu und erwärmt die Mischung eine Stunde auf 140—145°. Nach längerem Stehen scheiden sich dunkelgelbe undeutliche Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 175° zeigen. Die Ausbeute beträgt hier nur 10% und liess sich auch durch Anwendung von Natronlauge als Kondensationsmittel nicht steigern.

0,1323 gr Subst. gaben 5,4 cm³ N_2 (9°, 730 mm)
$C_{21}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,5% Gef. 4,68%

1-(2-Anthrachinonyl)-2-(2-chinolyl)-äthylen (Formel XVII).

4 gr Chinaldin, 5 gr Anthrachinon-aldehyd, 25 cm³ Nitrobenzol und 5 Tropfen Piperidin werden 5 Min. zum Kochen erwärmt und dann 30 Min. auf 180° gehalten. Nach eintägigem Stehen scheidet sich ein dunkles Pulver aus, welches aus Alkohol umgelöst ockerfarbene Kryställchen vom Smp. 174° bildet. In Alkohol ist es mit gelber, in Pyridin und Benzol mit mehr rötlicher Farbe löslich. Die Ausbeute beträgt 50%.

0,6020 gr Subst. gaben 19,9 cm³ N_2 (11°, 739 mm)
$C_{25}H_{15}O_2N$ Ber. N 4,15% Gef. 3,82%

Anthrachinonyl-methylen-thioindogenid (Formel XVIII).

3,2 gr Oxy-thionaphten-carbonsäure und 4,6 gr Anthrachinon-aldehyd werden bei 150° in 20 cm³ Nitrobenzol gelöst und mit zwei Tropfen Piperidin in der Siedehitze kondensiert. Es scheiden sich schon in der Wärme gelbbraune Flocken aus, welche nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol goldbraune Blättchen vom Smp. 334—336° bilden.

0,1256 gr Subst. gaben 0,0821 gr $BaSO_4$
$C_{23}H_{11}O_3S$ Ber. S 8,72% Gef. 8,88%

Curriculum vitae.

Am 10. März 1903 wurde ich, *Albert Disler*, in Luzern als Sohn der Witwe Rosa Disler geboren. Nach der Übersiedlung meiner Mutter nach Basel, im Jahre 1904, besuchte ich die hiesige Primarschule, untere und obere Realschule, an welch letzterer ich im Herbst 1921 die Maturität bestand.

Seit dem Wintersemester 1921 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Ich war während des Wintersemesters 1922/23 Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im Herbst 1923 das Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie. Nach Absolvierung des zweiten Vorexamens in organischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. Rupe, im Herbst 1924, begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli vorliegende Arbeit, die mit September 1926 zum Abschluss gelangte.

Ich spreche meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, meinen besten Dank auch an dieser Stelle aus, für das stets bewiesene Entgegenkommen und die Ratschläge während der ganzen Arbeit.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, A. Buxtorf, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Hassinger, H. Kreis, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon, E. Zehnder und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.